

Rec'd PCT/PTO 13 SEP 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/03108
10/506613
14.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 1月14日

出願番号

Application Number:

特願2003-006392

[ST.10/C]:

[JP2003-006392]

REC'D 09 MAY 2003

WIPO

PCT

出願人

Applicant(s):

三菱マテリアル株式会社

~~PRIORITY DOCUMENT~~

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

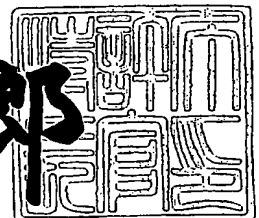
COMPLIANCE WITH

RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3029467

【書類名】 特許願

【整理番号】 MML0115

【提出日】 平成15年 1月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22B 15/14

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内

【氏名】 岡田 智

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮研究センター内

【氏名】 佐藤 一祐

【特許出願人】

【識別番号】 000006264

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町1丁目5番1号

【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088719

【弁理士】

【氏名又は名称】 千葉 博史

【連絡先】 03-5614-8061

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9723268

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 白金族含有溶液から金を分離する処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セレンテルル白金族含有物をアルカリ処理してセレンテルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離し、この白金族含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出することを特徴とする白金族含有溶液から金を分離する処理方法。

【請求項 2】 セレンテルル白金族含有物のアルカリ処理を高温下で行う請求項 1 に記載する処理方法。

【請求項 3】 セレンテルル白金族含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物を加え、該混合物の溶融（共晶）温度以上に加熱してセレンテルルを溶解し、これを水浸出することによって、セレンテルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離する請求項 1 に記載する処理方法。

【請求項 4】 脱銅電解スライムの貴金属回収処理系の金抽出後液をセレンテルル白金族含有物として用い、この後液に亜硫酸ガスを導入して還元処理し、先に沈澱したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを分離した蒸留残物をアルカリ溶融処理して白金族含有残渣を分離し、一方、上記後液に更に亜硫酸ガスを導入して沈澱したテルル滓をアルカリ浸出処理して白金族含有残渣を分離し、これらの白金族含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えて固液分離し、その濾液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出する請求項 1 に記載する処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、セレンテルル白金族含有物の処理工程から得た白金族含有溶液について、該溶液に残留する金を効率よく析出分離することができる処理方法に関する。本発明の処理方法は、銅電解スライムから貴金属を回収するプロセスにおいて、金抽出後液を還元処理して得た還元滓からセレンテルルと白金族とを分離回

収する際の脱金方法として好適である。なお、本発明において、セレンテルル白金族含有物とは、少なくともセレンとテルルの何れかと白金族元素の何れかを含有するものを云う。またセレンテルルとはセレンおよび／またはテルルを云う。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

銅精錬における銅電解工程では電解液に不溶な不純物が残渣として副生する。この副生物中には金、銀、銅、Pt、Rh、Ruなどの白金族元素、Se、Teがかなりの量含まれており、これらの貴金属を分離回収する方法がこれまで多数提案されている。例えば、脱銅スライムを塩化浸出し、浸出滓から銀、鉛を回収し、浸出液から溶媒抽出によって金を回収する。この金抽出後液には白金族元素と共にSe、Teが含まれている。そこで、金抽出後液に亜硫酸ガスを導入して還元処理し、先に沈澱したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを分離回収し、さらに蒸留残物をアルカリ溶融処理してセレン含有浸出液と白金族含有残渣とに分離し、一方、上記後液に更に亜硫酸ガスを導入して還元処理を続けることによってテルル滓を沈澱させ、このテルル滓をアルカリ浸出処理してセレンテルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離し、これらの浸出液または浸出残渣からセレン、テルル、白金族元素を回収している。

【 0 0 0 3 】

このような貴金属の回収処理系において、金の回収方法としては、従来、ジブチルカルビトール（DBC）を用いた溶媒抽出法が知られている（特開昭57-79135号）。この金抽出液にシュウ酸水溶液を加えて金を還元析出させる（特開2001-316735号）。しかし、DBCを用いた溶媒抽出法は抽出後液中に0.3%程度溶媒が残留する。この残留溶媒は蒸留分離されるが、溶媒に含まれる微量の金が残るので、後工程においてこの金を効率よく回収することが求められる。

【 0 0 0 4 】

また、銅電解スライムの塩化浸出液にシュウ酸を添加し、生成した沈殿物を硝酸処理して加熱溶融する方法（特公昭64-3930号）、銅電解スライムの塩化浸出液にビス（2-ブトキシエチル）エーテルを混合して金を有機相に抽出し

、この有機相を塩酸洗浄した後にシュウ酸を用いて還元する方法（特許3087758号）などが知られている。しかし、シュウ酸を用いて金を選択還元する方法は銅電解スライムの塩素浸出液の塩素濃度が高い場合には著しく反応速度が遅くなり、実質的に金を還元ができないと云う問題がある。

【0005】

一方、金含有物から金を抽出する還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン、亜硝酸、または亜硫酸を用いる方法が知られている（特開平2-97626号）。また、パラジウム、金等を含む金属物質を電気メッキするに際し、錯化剤としてアルキルヒドロキシルアミンを使用する方法も開示されている（特開平2-2211392号）。しかし、脱銅スライムの金抽出後液に含まれる金は微量であり、しかもテルルやセレン、白金族元素などが金よりも多量に含まれているので、この金抽出後液に塩酸ヒドロキシルアミンやアルキルヒドロキシルアミンを直接に添加しても効率よく金を回収するのは難しい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、脱銅電解スライムの塩化浸出液の処理工程から得たセレンテルル白金族含有物等について、従来の金回収方法の上記問題を克服したものであり、上記セレンテルル白金族含有物に含まれる金を効率よく分離回収する方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は以下の構成からなる白金族含有溶液から金を分離する処理方法に関する。

（1）セレンテルル白金族含有物をアルカリ処理してセレンテルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離し、この白金族含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出することを特徴とする白金族含有溶液から金を分離する処理方法。

（2）セレンテルル白金族含有物のアルカリ処理を高温下で行う上記（1）に記載

する処理方法。

(3) セレンテルル白金族含有物に苛性ソーダと硝酸ソーダの混合物を加え、該混合物の溶融（共晶）温度以上に加熱してセレンテルルを溶解し、これを水浸出することによって、セレンテルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離する上記(1)に記載する処理方法。

(4) 脱銅電解スライムの貴金属回収処理系の金抽出後液をセレンテルル白金族含有物として用い、この後液に亜硫酸ガスを導入して還元処理し、先に沈澱したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを分離した蒸留残物をアルカリ溶融処理して白金族含有残渣を分離し、一方、上記後液に更に亜硫酸ガスを導入して沈澱したテルル滓をアルカリ浸出処理して白金族含有残渣を分離し、これらの白金族含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えて固液分離し、その濾液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出する上記(1)に記載する処理方法。

【0008】

【具体的な説明】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の処理方法の概略を図1に示す。図示するように、本処理方法は、セレンテルル白金族含有物をアルカリ処理してセレンテルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離し、この白金族含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出することを特徴とする白金族含有溶液から金を分離する処理方法である。

【0009】

〔セレンテルル白金族含有物〕

本発明の処理方法は、銅製錬工程で得られるセレンテルル白金族含有物を用いることができる。具体的には、セレンテルル白金族含有物として例えば、脱銅電解精錬スライムの塩酸浸出液から溶媒抽出によって金を分離した抽出残液の還元処理滓などを原料として用いることができる。この脱銅電解スライムにはロジウム、ルテニウム、パラジウム、イリジウム、白金などの白金族元素、金、銀、セレン、テルルなどの有価金属が多量に含まれている。具体的には、セレンテルル

白金族含有物は、例えば、脱銅精錬スライムを次のように処理して得られる。まず、脱銅精錬スライムを塩酸および過酸化水素によってスラリーにし、これを濾過して主に銀を含む浸出滓と、金、白金族元素およびセレン、テルルを含む浸出液とに分離する。次に、この浸出液の液性を調整し、D B C等を用いた溶媒抽出によって浸出液から金を分離する。このようにして金を分離した抽出残液には白金族元素およびセレン、テルルが液中に溶存している。そこで、この抽出残液に二酸化イオウ、具体的には例えば亜硫酸ガスを液中のセレン濃度を3 g/L以上に保つ量で導入し、セレンを還元して沈殿させ、抽出残液から分離する。セレンを分離した濾液にさらに二酸化イオウを導入し、残りのセレンと共にテルルを還元して沈殿させ、濾別する。

【0010】

本発明はセレントルル白金族含有物として上記金抽出後液の還元処理滓やさらに蒸留処理した蒸留滓を用いることができる。この他に、セレントルル白金族含有液として、例えばメッキ工場の排水や製錬排水などのセレントルルおよび白金族を含有する溶液を用いることができる。

【0011】

なお、上記金抽出後液の還元処理において、セレンとテルルを還元して沈殿させる際、テルルはセレンより還元電位が低く、セレンが沈殿した後にテルルが沈殿するので、セレン沈殿を濾別した後に、この濾液にさらに二酸化イオウを添加してテルルを沈殿化することによってセレンとテルルを分離回収することができる。この還元により白金族元素はセレン、テルルと共に沈殿する。

【0012】

〔アルカリ処理〕

このようにして得たセレントルル白金族含有物をアルカリ処理してセレントルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離する。アルカリ処理はアルカリ浸出処理またはアルカリ溶融処理の何れかまたは両方を行うことができる。アルカリ浸出処理とアルカリ溶融処理の両方を行う場合には、上記抽出残液の還元によって先に沈殿したセレン滓を蒸留して高純度のセレンを回収し、残物（蒸留残）をアルカリ溶融処理し、その後に沈殿したテルル滓をアルカリ浸出処理するのが好まし

い。この蒸留残はセレン化パラジウム等の化合物を形成しており、安定であるためアルカリ浸出してもセレンの溶出が進まない。蒸留滓をアルカリ溶融処理することによってセレンを効率よく処理することができる。一方、テルル滓中のロジウムおよびルテニウムはセレン滓中に含まれる場合よりも相対的に品位が高く、このためアルカリ溶融すると難溶性の酸化物になりやすく、後の塩酸浸出が難しくなる。従って、テルル滓はアルカリ浸出処理するのが好ましい。

【0013】

〔アルカリ浸出〕

セレントルル白金族含有物のアルカリ浸出処理は1モル/L以上のアルカリ濃度で行うのが良く、例えば5モル/L～8モル/Lの範囲が好ましい。アルカリ濃度を1モル/L以上にすることによってpH14以上の強アルカリ性となり、セレンやテルルの酸化還元電位が下がり、常圧下において酸化剤を用いずに、セレンおよびテルルをアルカリ溶液中に溶出させることができる。なお、常温ではこのセレンやテルルの溶出反応の進行が遅いので、60℃以上の温度下、好ましくは80℃程度の温度下で浸出を行うのが適当である。

【0014】

上記アルカリ浸出によって、セレンおよびテルルはアルカリ溶液中に溶出してコロイド状に分散する。一方、ロジウムやパラジウムなどの白金族元素は溶出せずに残留する。これを濾別して、セレンないしテルルの浸出液と、白金族元素を含む固形分とに分離する。

【0015】

〔アルカリ溶融〕

アルカリ溶融処理は、セレントルル白金族含有物を還元処理して得たセレン滓またはこの還元セレン滓を蒸留処理して得た残物に、苛性ソーダ(NaOH)と硝酸ソーダ(NaNO_3)の混合物からなるフラックスを添加し、これをフラックスの溶融温度(共晶温度)以上に加熱溶融して行う。この加熱溶融によってセレンは主に4価になり、亜セレン酸ソーダ(Na_2SeO_3)を生じて溶解する。このアルカリ溶融によってセレントルルが溶解し、これを水浸出してセレントルルを含む浸出液と白金族を含む浸出残渣とに分離する。なお、この浸出液をセレントルル白金族含有物

のアルカリ浸出工程に加えて前述のアルカリ浸出を行うことができる。このアルカリ溶融工程から得た浸出液を用いることによって、処理工程全体のセレンテルルの回収率を高めることができる。

【 0 0 1 6 】

本発明の方法では、以上のアルカリ処理によって得た白金族溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを添加して金を選択的に還元析出させる。還元剤として塩酸ヒドロキシルアミンを用いれば白金族溶液が塩酸酸性であっても金を選択的に還元析出させることができる。塩酸ヒドロキシルアミンの添加量は金に対して1.3～1.6倍当量が適当である。この添加量が1.3倍当量より少ないと金の還元が不十分であり、1.7倍当量を上回ると白金族元素、とくにパラジウムが金と共に還元されるので、金を選択的に回収することができない。還元温度は60℃以上が好ましい。60℃未満では還元反応が遅くなり工業的プロセスとして適さない。

【 0 0 1 7 】

【実施例】

以下、本発明の実施例および比較例を示す。なお、%は特に示さない限りwt%である。

【実施例1】

銅電解スライムの金抽出後液を還元し、さらに蒸留処理して得たセレン滓(Se:50%、Pd:40%、Pt:30%、Rh:1%、Ru:2%) 600gに苛性ソーダ651g、硝酸ソーダ345gを混合して400℃で2時間反応させてアルカリ溶融を行った。冷却後、この混合物に水15リットルを加えて1時間攪拌して濾別すると、濾液中にSeが97.4%浸出され、PtおよびPdは検出されなかった。また、液中の6価Seの割合は10%以下であった。

【 0 0 1 8 】

【実施例2】

実施例1において、セレン滓を分離した液にさらに亜硫酸ガスを導入して得たテルル滓1kgに5ml/Lの苛性ソーダ10リットルを加えて80℃に保持してアルカリ浸出を行ったところ、大部分は液中に溶解し液は濃い紫色になった。これを冷却した後に濾過して残渣65gを得た。この残渣を分析したところ、Pd、Pt、

Rh、Ruの白金族元素が主成分として確認された。この残渣に塩酸2リットル、水500mlを加えてリパルプし、液温を70℃に保ちながら、過酸化水素水360mlを徐々に添加した。過酸化水素水の添加後に冷却して濾過した。この濾液を分析したところ、Pd81g/L、Pt7g/L、Rh2.1g/L、Ru2.4g/L、Au3.8g/Lであった。この溶液に還元剤として塩酸ヒドロキシルアミン6.1gを加え、60℃で1時間反応させた。冷却後液中の貴金属元素を分析したところ、Pd、Pt、Rh、Ruの溶存量は変わらなかったが、Auの溶存量は0.05g/Lであり、Auが選択的に還元されたことが確認された。

【0019】

〔比較例1〕

実施例2において還元剤としてヒドラジンをを用いたところ、Auと共にPd、Ptも還元され、液中からAuを分離できなかった。

【0020】

【発明の効果】

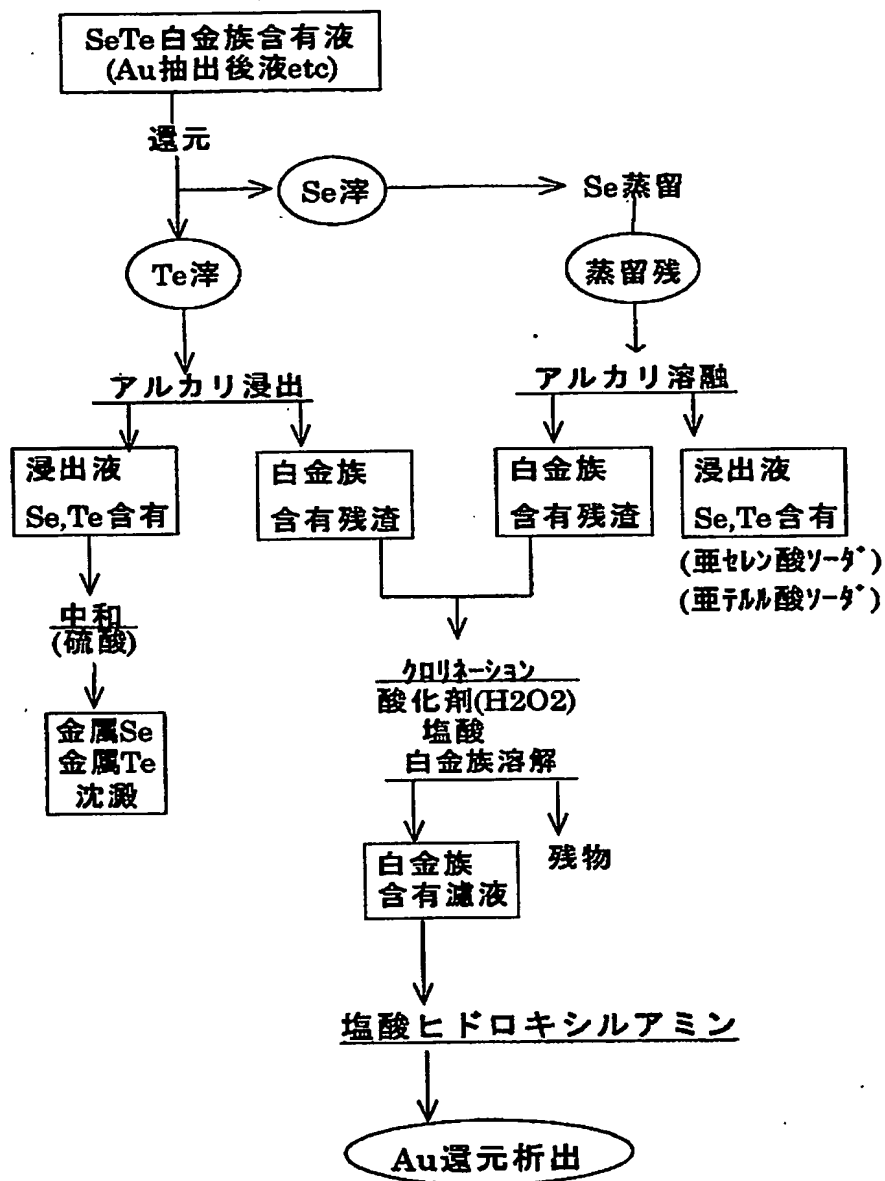
本発明の処理方法によれば、セレンテルル白金族含有物の処理工程から得た白金族含有溶液について、該溶液に残留する金を効率よく析出分離することができる。従って、本発明の処理方法は銅電解スライムから貴金属を回収するプロセスにおいて、金抽出後液を還元処理して得た還元滓からセレンテルルと白金族とを分離回収する際の脱金方法として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の処理方法の概略を示す工程図。

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セレンテルル白金族含有物から得た白金族含有溶液に残留する金を効率よく分離回収する処理方法を提供する。

【手段】 セレンテルル白金族含有物をアルカリ処理してセレンテルル含有浸出液と白金族含有残渣とに分離し、この白金族含有残渣に酸化剤の存在下で塩酸を加えた後に固液分離し、濾別した白金族含有溶液に塩酸ヒドロキシルアミンを加えて金を選択的に還元析出することを特徴とする白金族含有溶液から金を分離する処理方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006264]

1. 変更年月日	1992年 4月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区大手町1丁目5番1号
氏 名	三菱マテリアル株式会社